

암모니아의 재생 및 농축을 위한 금속 전구체에 따른 금속 침착 활성탄의 흡착 및 탈착 특성에 관한 연구

조광희¹, 박지혜², Haroon Ur Rasheed¹, 윤형철³, 이광복^{2,*}

¹충남대학교 에너지과학기술대학원
34134 대전광역시 유성구 대학로 99

²충남대학교 화학공학교육과
34134 대전광역시 유성구 대학로 99

³한국에너지기술연구원
34129 대전광역시 유성구 가정로 152

(2020년 6월 5일 접수; 2020년 6월 10일 수정본 접수; 2020년 6월 22일 채택)

A Study on the Adsorption and Desorption Characteristics of Metal-Impregnated Activated Carbons with Metal Precursors for the Regeneration and Concentration of Ammonia

Gwang Hee Cho¹, Ji Hye Park², Haroon Ur Rasheed¹, Hyung Chul Yoon³, and Kwang Bok Yi^{2,*}

¹Graduate School of Energy Science and Technology, Chungnam National University
99 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34134, South Korea

²Department of Chemical Engineering Education, Chungnam National University
99 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34134, South Korea

³Korea Institute of Energy Research
152 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34129, south Korea

(Received for review June 5, 2020; Revision received June 10, 2020; Accepted June 22, 2020)

요 약

저농도 암모니아의 재생 및 농축을 위하여 초음파 함침법으로 금속 침착 활성탄을 제조하였다. 금속으로는 마그네슘과 구리를 선정하였고, 염화물(Cl⁻)과 질산염(NO₃⁻) 전구체를 사용하여 활성탄 표면에 침착하였다. 흡착제의 물리 및 화학적 특성은 TGA, BET 그리고 NH₃-TPD를 통해 분석되었다. 암모니아 파과실험은 고정층 반응기를 사용하여 암모니아(1000 mg L⁻¹ NH₃, balanced N₂)를 100 mL min⁻¹으로 주입하였으며, 온도변동 흡착법(TSA)과 압력변동 흡착법(PSA, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9 Mpa)에서 수행하였다. 암모니아의 흡착 및 탈착 성능은 NH₃-TPD와 TSA 및 PSA 공정에서 AC-Mg(Cl) > AC-Cu(Cl) > AC-Mg(N) > AC-Cu(N) > AC 순으로 나타났다. 그 중 MgCl₂를 사용한 AC-Mg(Cl)은 TSA에서 평균 흡착량 2.138 mmol g⁻¹을 나타내었다. 또한 PSA 0.9 Mpa에서 3.848 mmol g⁻¹로 가장 높은 초기 흡착량을 나타내었다. 활성탄 표면에 금속이 침착되면 물리흡착 뿐만 아니라 화학흡착이 수반되어 흡착 및 탈착 성능이 증가하는 것을 확인하였다. 또한 흡착제는 반복적인 공정에도 안정적인 흡착 및 탈착 성능을 나타내어 TSA와 PSA 공정에서의 적용 가능성을 확인하였다.

주제어 : 전기화학적 암모니아 합성, 활성탄, 금속 전구체, 온도변동 흡착법, 압력변동 흡착법

Abstract : Metal-impregnated activated carbons were prepared via ultrasonic-assisted impregnation method for regeneration and low ammonia concentration. Magnesium and copper were selected as metals, while chloride (Cl⁻) and nitrate (NO₃⁻) precursors were used to impregnate the surface of activated carbon. The physical and chemical properties of the prepared adsorbents were characterized by TGA, BET, and NH₃-TPD. The ammonia breakthrough test was carried out using a fixed bed and flowing ammonia gas (1000 mg L⁻¹ NH₃, balanced N₂) at 100 mL min⁻¹, under conditions of temperature swing adsorption (TSA) and

* To whom correspondence should be addressed.
E-mail: cosy32@cnu.ac.kr; Tel: +82-42-821-8583; Fax: +82-42-821-8864

doi: 10.7464/ksct.2020.26.2.137 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

pressure swing adsorption (PSA, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9 Mpa). The adsorption and desorption performance of ammonia were in the order of AC-Mg(Cl) > AC-Cu(Cl) > AC-Mg(N) > AC-Cu(N) > AC through NH₃-TPD and TSA and PSA processes. AC-Mg(Cl) using MgCl₂ showed the average adsorption amount of 2.138 mmol/g at TSA process. Also, AC-Mg(Cl) showed the highest initial adsorption amount of 3.848 mmol/g at PSA 0.9 Mpa. When metal impregnated the surface of the activated carbon, it was confirmed that not only physical adsorption, but also chemical adsorption increased, making enhancement in adsorption and desorption performances possible. Also, the prepared adsorbents showed stable adsorption and desorption performances despite repeated processes, confirming their applicability in the TSA and PSA processes.

Keywords : electrochemical ammonia synthesis, activated carbon, metal precursor, temperature swing adsorption (TSA), pressure swing adsorption (PSA)

1. 서론

암모니아(NH₃)는 전 세계적으로 널리 생산되는 화학물질 중 하나로, 섬유, 플라스틱, 비료 등 여러 산업 분야에서 다양하게 사용된다[1-3]. 또한 메탄올은 수소 함량이 12.5 wt%인 반면 암모니아는 17.6 wt%의 높은 수소 함량으로 에너지 담체와 수소 공급원으로 간주되어 미래의 수소 경제사회에서 중요한 역할을 할 잠재력을 가지고 있다[3,4].

현재 대부분의 암모니아는 Haber-Bosch 공정을 통해 생산되며, 약 773 K 이상의 고온과 15 ~ 30 Mpa의 고압에서 수소와 질소가 Fe 촉매 기반에서 반응하여 생성된다[5,6]. 이 공정은 다량의 이산화탄소 발생으로 인한 심각한 환경오염 및 높은 에너지 소비량으로 인해 이를 대체하는 친환경 공정 개발이 필요하다[7]. 그 중 전기화학적 암모니아 합성(electrochemical ammonia synthesis)은 친환경적으로 암모니아를 생산하는 공정으로 최근 몇 년간 연구가 되고 있으며, 상압 및 373 K 이하의 비교적 낮은 온도에서 물과 공기를 반응시켜 암모니아를 생산할 수 있는 장점이 있다[8,9]. 하지만 현재 전기화학적 암모니아 합성은 낮은 암모니아 전환율로 인해 미래 기술로 간주되며 암모니아 전환율을 높이기 위한 연구들이 다양하게 진행되고 있다[2,7-14]. 암모니아의 전환율을 높이는 연구 개발도 중요하지만 이런 연구와 발맞추어 저농도로 생산되는 암모니아를 흡착하고 농축하는 연구가 함께 개발되어야 할 필요가 있다.

기존의 암모니아를 흡착하는 연구를 살펴보면, 대부분 독성의 특성을 나타내는 암모니아를 제거하기 위한 용도로 사용되어 왔으며 재생 또는 농축을 위한 목적의 연구는 거의 없다[15-19]. 대부분의 암모니아 흡착제는 다공성 물질에 해당하는 금속유기골격체(metal-organic framework, MOF)[15, 20], 제올라이트(zeolite)[20], 활성탄(activated carbon)[16-19,21,22] 등이 사용되어 왔다. 그 중 활성탄은 높은 비표면적과 다공성의 특징뿐만 아니라 저렴하고 풍부하게 존재하는 경제성 있는 장점으로 NH₃[16-19], CO₂[21], H₂[22] 등 가스 정화 또는 분리의 목적으로 널리 사용되어 왔다.

기존에는 활성탄을 사용하여 암모니아를 보다 강하게 흡착하여 제거하기 위하여 표면에 산 처리를 통해 산성 작용기를 도입한 연구들이 이루어졌다[19]. 하지만 흡착제의 재생 및 농축을 위하여 재사용하기에는 작용기와 암모니아 사이의 결합이 강하여 탈착이 어려우며, 열에 의한 탈착에 작용기가 함께 제거되는 단점으로 재생 및 농축용으로는 한계가 있다[23,24].

따라서 연구자들은 활성탄 표면에 산 처리가 아닌 무기 금속을 침착하여 흡착량을 높이는 연구를 시도하였다[16,23,24]. Park et al. [23]은 저농도 암모니아의 농축을 위하여 질산염(NO₃⁻) 전구체 시약을 사용하여 활성탄 표면에 다양한 금속(Ni, Zn, Fe, Cu, Mg, Cr)의 침착을 시도하였으며, 그 중 마그네슘(Mg)을 침착한 활성탄이 높은 흡착성을 나타내는 것을 확인하였다. 이후, Park and Rasheed et al. [24]는 마그네슘의 최적 함량을 선정하기 위하여 마그네슘의 함량을 활성탄 무게 대비 1 ~ 20 wt%로 조절하여 다양한 특성 분석 및 암모니아 흡착성을 비교 및 분석하였으며, 30회 이상의 TSA 공정 실험을 통해 흡착성이 유지되는 것을 확인하였다.

흡착제의 재생을 위한 공정에는 온도를 올려 재생시키는 온도변동 흡착법(temperature swing adsorption, TSA)과 압력을 조절하여 재생시키는 압력변동 흡착법(pressure swing adsorption, PSA)이 있다. TSA 공정은 흡착제를 재생하기 위하여 일정 온도까지 승온시켜 흡착된 기체를 탈착시킨 후 상온으로 온도를 다시 낮추어 재흡착을 반복해야 하는 복잡한 단계를 포함한다. 반면 PSA 공정은 압력을 조절하기 때문에 작동을 단순화 할 수 있어 시간을 단축시키지만 흡착제와 흡착질 사이의 결합이 강한 경우, 흡착질의 회수율이 낮은 장단점을 가지고 있다[25-29].

본 연구는 Park et al. [23] 연구팀의 후속 연구로 저농도 암모니아의 흡착 및 탈착 성능을 높이고 효과적인 재생 공정을 결정하기 위하여 수행하였다. 활성탄 표면에 도입하기 위한 금속으로는 마그네슘과 구리를 결정하였고, 염화물(Cl)과 질산염(NO₃⁻) 전구체 시약을 사용하여 4개의 흡착제를 제조하였다. 제조된 흡착제의 특성을 비교 및 분석하고 암모니아 파과실험을 통하여 TSA와 PSA 공정에 적용 가능성을 확인하였다.

2. 실험방법

2.1. 침착 활성탄의 제조

암모니아 흡착을 위한 활성탄으로 직경 2 mm를 가지는 펠렛 형태의 Norit사의 CNR115 (CARBOT)를 사용하였다. 먼저, 활성탄의 부유물질을 제거하기 위하여 활성탄을 증류수를 사용하여 수차례 세척하여 373 K의 오븐에서 건조하였다. 활성탄에 금속을 침착하기 위하여 초음파 함침법(sonication-assisted impregnation method)을 이용하였다. 금속으로는 마그네슘(Mg)과 구리(Cu)를 고려하였으며, 전구체로는 염화물(Cl)과 질산염

(NO₃⁻)을 고려하여 각각 MgCl₂, Mg(NO₃)₂·6H₂O, CuCl₂·2H₂O와 Cu(NO₃)₂·3H₂O를 사용하였다. 활성탄에 침착되는 금속의 양은 활성탄 무게 대비 5 wt%가 되도록 하였으며, 전구체 수용액의 몰농도는 0.05 M이 되도록 고정하여 각각의 전구체 수용액을 준비하였다. 각각의 전구체 수용액에 활성탄을 넣어주었으며, 353 K의 초음파 수조 안에서 수용액이 모두 증발될 때까지 초음파와 교반을 반복하였다. 수용액이 증발된 시료를 회수하여 373 K의 오븐에서 12 h 건조하였으며, 건조된 시료를 소성로에서 5 °C min⁻¹로 573 K까지 온도를 올려 N₂ 분위기에서 2 h 소성하였다. 각각의 시료는 활성탄(activated carbon)은 줄여 AC로 표현하였고, 사용된 마그네슘과 구리 금속의 전구체에 따라 염화물은 Cl, 질산염은 N으로 명명하였다. 예를 들면, 활성탄에 MgCl₂를 사용하여 제조한 시료는 AC-Mg(Cl)로 명명하였다.

2.2. 특성 분석

금속 침착 활성탄의 특성 분석을 위하여 BET, TGA 및 NH₃-TPD 분석을 수행하였다. Brunauer-Emmett-Teller (BET) 표면적 분석은 Micromeritics ASAP 2010 장비를 사용하여 시료를 473 K에서 4 h 동안 전처리 후, 77 K에서 질소 흡착 정도를 측정하였다. 열중량분석기(thermogravimetric analyzer, TGA)는 Sinco사의 TGA-N1000 장비를 사용하였으며 Air 분위기에서 온도를 10 °C min⁻¹로 1073 K까지 승온시켜 무게 변화를 측정하였다. NH₃-TPD (temperature programmed desorption)는 BEL CAT B (BEL Japan, Inc.) 장비를 이용하였다. 시료를 He 분위기에서 473 K까지 승온시켜 1 h 동안 온도를 유지하여 전처리 후, 상온으로 낮추어 10 vol%의 NH₃를 30 min 흡착시켜주었다. 다시 He 분위기에서 5 °C min⁻¹의 속도로 온도를 올려 시료에 흡착된 NH₃의 탈착 정도를 확인하였다.

2.3. 암모니아 파과실험

암모니아의 파과실험은 Figure 1에 나타난 바와 같이 고정층 반응기를 이용하였으며, TSA 공정과 PSA 공정의 두 가지 조건에서 진행되었다. 150 ~ 300 μm의 크기의 체로 걸러낸 시료를 직경 0.95 cm인 관에 quartz wool로 지지하여 0.25 g의 양을 장입하였다. 반응기체는 반응기의 상부에서 주입하여 시료층을 거친 후, 하부로 배출되어 휴대용 암모니아 분석 장비로 주입되었다. 흡착 실험을 진행하기 전에 반응기를 N₂ 분위기에서 473 K까지 온도를 올려주어 충분히 수분이 제거되도록 1 h 동안 온도를 유지해주었다. 온도를 상온으로 낮추어 분석 장비의 보정을 진행한 후 암모니아 흡착을 진행하였다. 암모니아 가스 (1000 mg L⁻¹ NH₃, balanced N₂)를 100 mL min⁻¹으로 주입하였으며, 흡착이 완료되면 분석 장비에 암모니아가 검출되기 시작하였다. TSA는 상온에서 암모니아를 흡착한 후, 전처리 과정과 동일하게 N₂ 분위기에서 473 K까지 온도를 올려 탈착 과정을 진행하였으며, 세 차례 반복하여 시료의 흡착 및 탈착 성능을 확인하였다. PSA는 역압력 레귤레이터(back pressure regulator, BPR)를 통해 반응기 내부의 압력을 조절하여 0.3,

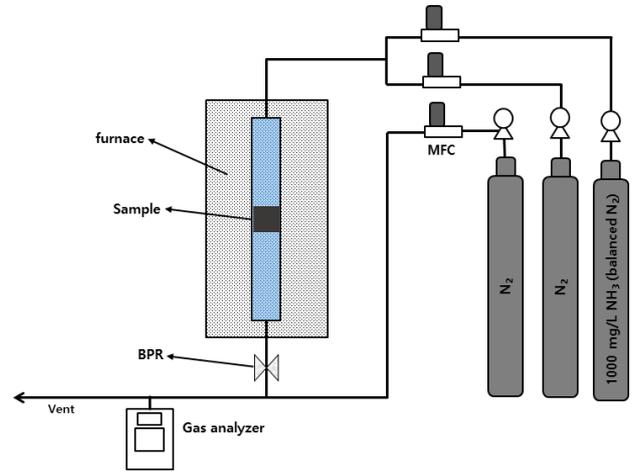


Figure 1. Schematic diagram of the breakthrough test equipment.

Table 1. BET analysis results of samples

	Surface Area (m ² g ⁻¹)	Pore Volume (cm ³ g ⁻¹)	Pore Diameter (nm)
AC	1662	0.97	23
AC-Mg(Cl)	1069	0.65	24
AC-Mg(N)	962	0.54	22
AC-Cu(Cl)	1059	0.67	24
AC-Cu(N)	1212	0.75	24

0.5, 0.7 및 0.9 Mpa에서 흡착을 진행하였으며, 다시 상압으로 감압 시켜 N₂를 100 mL min⁻¹으로 흘려주며 1 h 동안 탈착을 진행하였고 이 과정을 3회 또는 5회 반복해주었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 특성 분석

Table 1에는 시료의 BET 분석을 통한 비표면적, 기공부피 및 크기를 나타내었다. AC의 비표면적과 기공 부피는 각각 1662 m² g⁻¹와 0.97 cm³ g⁻¹을 나타내어 가장 높은 값을 가졌으며, 금속이 침착되면 감소하는 경향을 나타냈다. 비표면적은 AC > AC-Cu(N) > AC-Mg(Cl) > AC-Cu(Cl) > AC-Mg(N) 순으로 나타났다. 금속이 침착된 시료의 비표면적과 기공 부피가 감소하는 이유는 초음파 함침법에 의한 초음파와 열처리로 인해 감소하는 것으로 판단되며 또한 금속이 활성탄 표면의 기공을 채워 감소하는 것으로 여겨진다[23]. 모든 시료에서의 기공 크기는 거의 일정하게 나타났다.

활성탄 표면의 금속 침착량을 확인하기 위하여 TGA 분석을 수행하여 그 결과를 Figure 2에 나타내었다. Air 분위기에서 1073 K까지 온도를 올려 탄화 과정을 거친 후 최종 무게를 측정하여 금속 침착량을 확인하였다. AC의 경우 약 723 K에서 873 K까지 급격한 무게 감소 곡선을 나타내었으며 최종 무게는 약 3.7 wt%로 확인되어 약간의 부유물질과 ash를 포함하는 것으로 확인되었다. 반면에 금속이 침착된 활성탄은 모두 AC

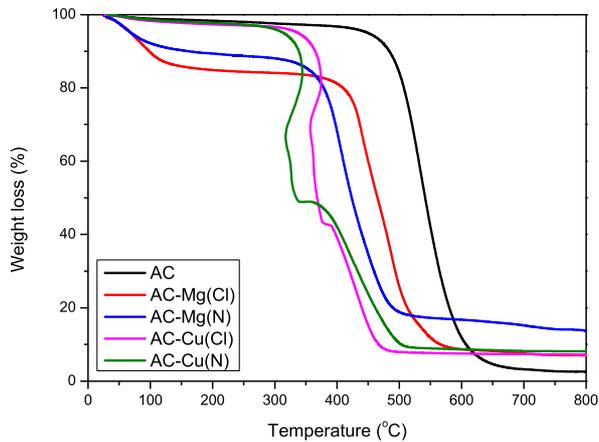


Figure 2. TGA curves of samples.

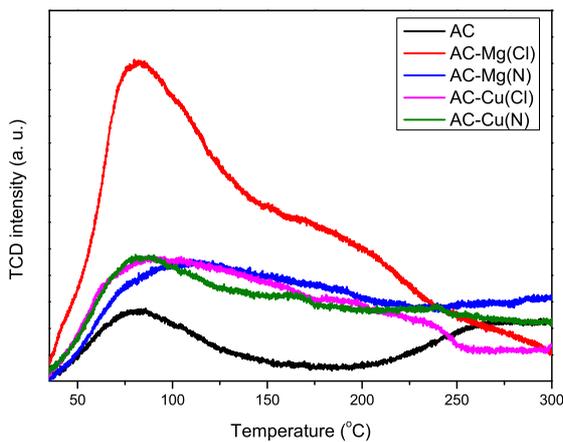


Figure 3. TCD intensity through NH₃-TPD of samples.

에 비해 높은 무게를 나타냈으며, TGA 분석을 통해 정확한 금속의 양을 정량화하기는 어렵지만 금속이 활성탄에 침착된 것을 확인할 수 있었다. 또한 5 wt% 이상의 최종 무게가 확인되는 것은 ash를 포함할 뿐만 아니라 금속산화물 형태로 존재하기 때문이다. 또한 모든 금속 침착 활성탄은 AC에 비해 낮은 온도에서 탄화되기 시작하는데 그 이유는 활성탄 표면에 금속이 침착되면서 탄소-탄소 결합이 끊어지고 약해져 낮은 온도에서 탄화되는 것으로 여겨진다[30]. 하지만 모든 시료가 약 623 K까지는 열적 안정성을 나타내기 때문에 파과실험에서 탈착 온도를 473 K로 결정하였다.

NH₃-TPD 분석은 일반적으로 촉매의 산점을 분석하기 위하여 사용되지만, 암모니아의 탈착량을 정량적으로 분석할 수 있는 장점이 있기 때문에 본 연구에서 수행하였다[31-33]. Figure 3에는 온도에 따른 암모니아 탈착 곡선을 나타내었으며, Table 2에는 303 ~ 473 K에서의 암모니아 탈착량을 계산하여 나타내었다. 모든 시료는 약 353 ~ 393 K에서 최대 탈착 곡선을 나타내었으며, AC-Mg(Cl)이 1.836 mmol g⁻¹로 AC의 0.450 mmol g⁻¹보다 4배 이상 높게 나타나 가장 높은 탈착량을 나타내었다. 암모니아 탈착량은 AC-Mg(Cl) > AC-Cu(Cl) > AC-Mg(N) > AC-Cu(N) > AC 순으로 나타났다. 위와 같은 순서는 시료의 비표면적 또는 기공부피와 같은 물리적인 특성과는 상관관계

Table 2. Amount of NH₃ desorption of samples through the NH₃-TPD test

	Amount of NH ₃ desorption (303 ~ 473 K, mmol g ⁻¹)
AC	0.450
AC-Mg(Cl)	1.836
AC-Mg(N)	0.885
AC-Cu(Cl)	0.924
AC-Cu(N)	0.792

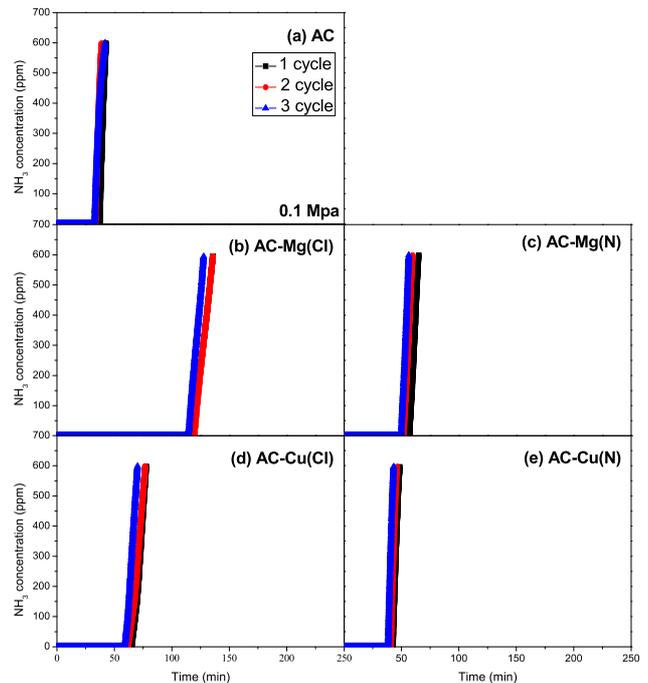


Figure 4. Breakthrough curves of samples (a) AC, (b) AC-Mg(Cl), (c) AC-Mg(N), (d) AC-Cu(Cl) and (e) AC-Cu(N) under TSA process.

가 없는 것으로 나타났으며 활성탄에 금속이 침착되면 전반적으로 탈착량이 증가하였다. 그 중 염화물(Cl) 전구체를 사용한 시료가 질산염(NO₃⁻) 전구체를 사용한 시료보다 높은 탈착량을 나타내었고, 일반적으로 탈착량은 흡착량에 비례하기 때문에 암모니아의 파과실험 테스트에서도 비슷한 경향을 나타낼 것으로 여겨졌다.

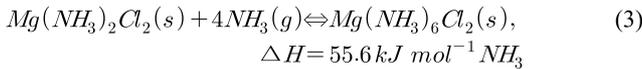
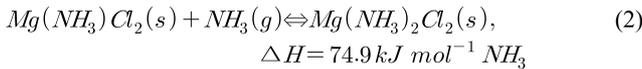
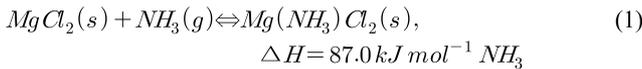
3.2. 암모니아 파과실험

Figure 4에는 각각의 흡착제를 사용하여 암모니아 TSA 파과실험을 수행한 결과를 나타내었으며 3회 반복한 평균 흡착량을 Table 3에 함께 나타내었다. 모든 흡착제는 반복적인 암모니아 TSA 파과실험에서 거의 일정한 재생성을 나타내어 대부분의 암모니아가 473 K에서 완벽하게 탈착되는 것을 예측할 수 있었다. 그 중 Figure 4(a)의 AC는 가장 낮은 흡착량을 나타내어 평균 35 min 흡착하여 0.629 mmol g⁻¹의 흡착량을 나타냈으며, 반면에 Figure 4(b) AC-Mg(Cl)은 평균 119 min 흡착하여

Table 3. Average adsorption amount of samples through the breakthrough test

	Average adsorption amount (mmol g ⁻¹)				
	TSA	PSA			
	0.1 Mpa	0.3 Mpa	0.5 Mpa	0.7 Mpa	0.9 Mpa
AC	0.629	0.691	0.773	-	-
AC-Mg(Cl)	2.138	1.078	1.239	1.399	1.573
AC-Mg(N)	0.966	0.689	0.763	-	-
AC-Cu(Cl)	1.163	0.652	0.865	-	-
AC-Cu(N)	0.738	0.513	0.548	-	-

2.138 mmol g⁻¹을 나타내 AC에 비해 약 3.4배 높은 흡착량을 나타내었다. TSA 파과실험을 통한 흡착제의 흡착 성능은 AC-Mg(Cl) > AC-Cu(Cl) > AC-Mg(N) > AC-Cu(N) > AC 순으로 나타나 NH₃-TPD의 탈착성능 경향과 동일한 순서로 나타났다. 또한 BET 분석 결과 금속 침착 활성탄은 AC에 비해 비표면적과 기공부피가 감소하였음에도 불구하고 높은 흡착량을 확인하였다. 이와 같은 결과는 물리적 특성보다는 금속이 활성탄 표면에 침착되면서 화학적 특성에 기인한 것으로 여겨진다. 특히 흡착 및 탈착성능이 높게 나타난 AC-Mg(Cl)의 경우 사용된 MgCl₂는 한 개의 분자당 최대 6개의 암모니아를 흡수할 수 있으며 다음과 같은 반응 메커니즘을 가진다[34].



일반적인 화학흡착의 엔탈피는 80 ~ 200 kJ mol⁻¹로 알려져 있지만 암모니아가 흡수된 Mg(NH₃)₆Cl₂가 탈착되는 Equation (3)의 경우 탈착 엔탈피는 55.6 kJ mol⁻¹ NH₃를 나타내 비교적 약한 화학흡착을 하는 것으로 예상 할 수 있다[35]. 마찬가지로 AC-Cu(Cl)의 경우에도 CuCl₂는 한 개의 분자당 4개의 암모니아를 흡수할 수 있어 비교적 높은 흡착량을 나타내는 것으로 여겨진다[36]. 따라서 AC보다 표면에 금속이 침착된 활성탄이 물리적 흡착뿐만 아니라 화학적 흡착을 유도하여 흡착량을 높이고, 탈착 엔탈피 또한 낮기 때문에 비교적 쉽게 탈착이 가능한 것으로 판단된다.

TSA 공정은 흡착제를 재생하기 위하여 일정 온도까지 승온시켜 흡착된 기체를 탈착시키고 상온으로 온도를 다시 낮추어 재흡착을 반복해야 하는 복잡한 단계를 포함한다. 반면 PSA 공정은 흡착제의 분압을 신속하게 감소시켜 탈착시킬 수 있어 시간을 단축시키고 반응 동작이 간단한 장점이 있다[25-29]. 금속이 침착된 각 흡착제의 PSA 공정을 통한 재생 가능성을 확인하기 위하여 0.3, 0.5, 0.7 및 0.9 Mpa에서 파과실험을 통해 흡착제의 암모니아 흡착성능을 확인하고 압력을 낮추어 탈착

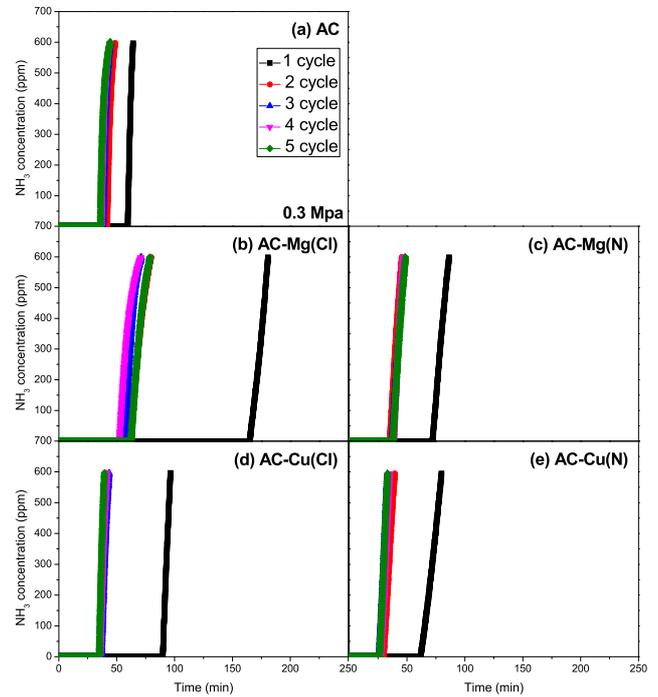


Figure 5. Breakthrough curves of samples (a) AC, (b) AC-Mg(Cl), (c) AC-Mg(N), (d) AC-Cu(Cl) and (e) AC-Cu(N) under PSA (0.3 Mpa) process.

을 수행하여 반복한 결과를 Figure 5, Figure 6 및 Figure 7에 나타내었다. Figure 5는 0.3 Mpa에서 PSA 공정을 통한 파과실험을 수행한 결과를 나타내었다. 모든 시료는 첫 번째 cycle에 비해 다소 감소하는 것을 확인할 수 있으나 두 번째 cycle부터는 일정한 흡착성능을 나타내는 것을 확인할 수 있다. Figure 5(b)의 AC-Mg(Cl)이 초기 168 min 동안 암모니아를 흡착하여 3 mmol g⁻¹의 흡착성능을 나타내었으며, 두 번째부터 다섯 번 반복하는 동안에는 평균 1.078 mmol g⁻¹의 흡착성능을 나타내었다. Table 3에는 PSA 공정의 각 압력 조건에서 2회부터 3회 또는 5회 반복한 평균 흡착량을 나타내었다. 모든 시료는 cycle이 반복되는 동안 TSA 공정보다 다소 낮은 흡착성능을 나타내었는데, 이는 감압하면서 암모니아를 탈착시키는 경우, 상압에서 흡착된 암모니아가 쉽게 탈착되지 못하기 때문에 비교적 흡착 성능이 낮게 나타나는 것으로 여겨진다.

각 흡착제를 사용하여 0.5 Mpa에서도 동일하게 수행하였으며, 그 결과를 Figure 6에 나타내었다. 모든 시료는 첫 번째 cycle에서 0.3 Mpa에 비해 흡착 성능이 증가하였고 0.3 Mpa와 0.5 Mpa 모두 첫 번째 파과실험의 경향과 TSA 공정의 파과실험의 경향과 동일하게 나타났다. 두 번째 cycle부터는 0.3 Mpa에서의 결과와 비슷하거나 약간 증가하였다.

가장 흡착 성능이 높게 나타난 AC-Mg(Cl)을 사용하여 0.7 Mpa와 0.9 Mpa에서도 파과실험을 수행하였으며 그 결과를 Figure 7에 나타내었다. 압력이 증가하면 흡착량도 함께 증가하여, 0.7 Mpa에서 184 min 흡착하여 초기 흡착량 3.288 mmol g⁻¹, 0.9 Mpa에서 215 min 흡착하여 3.848 mmol g⁻¹을 나타내었다. 또한

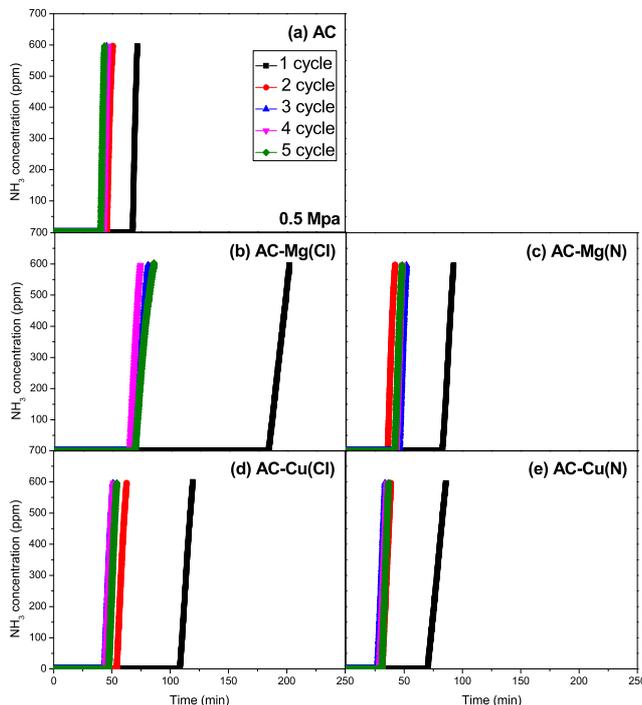


Figure 6. Breakthrough curves of samples (a) AC, (b) AC-Mg(Cl), (c) AC-Mg(N), (d) AC-Cu(Cl) and (e) AC-Cu(N) under PSA (0.5 Mpa) process.

반복적인 흡착 및 탈착 과정에서도 0.3 Mpa 및 0.5 Mpa 보다 다소 증가하는 경향을 확인할 수 있었다.

특성 분석과 파과실험 결과를 종합하면, 활성탄 표면에 염화물(Cl)과 질산염(NO₃⁻) 전구체를 사용하여 금속을 첨가하면 물리흡착뿐만 아니라 화학흡착이 수반되어 흡착능이 증가하는 것을 확인하였다. 그 중 MgCl₂를 사용하여 금속을 첨착한 AC-Mg(Cl)이 암모니아와의 화학흡착에서 낮은 엔탈피를 가져 가장 높은 흡착 및 탈착 성능을 나타내었으며, TSA와 PSA 공정에서의 적용 가능성을 확인하였다.

4. 결론

본 연구에서는 저농도 암모니아의 재생공정을 위하여 초음파 함침법을 사용하여 금속이 첨착된 활성탄을 제조하였다. 금속으로는 마그네슘과 구리를 고려하였고 염화물(Cl)과 질산염(NO₃⁻)의 두 종류의 전구체를 사용하여 이에 따른 특성을 비교 및 분석하였다. NH₃-TPD와 TSA 및 PSA 공정을 통하여 흡착 및 탈착 성능을 확인한 결과, AC-Mg(Cl) > AC-Cu(Cl) > AC-Mg(N) > AC-Cu(N) > AC 순으로 나타나 금속이 활성탄 표면에 첨착되면서 물리흡착뿐만 아니라 화학흡착이 수반되어 흡착 및 탈착 성능이 증가하는 것을 확인하였다. 그 중 MgCl₂를 사용한 AC-Mg(Cl)이 MgCl₂ 분자 한 개당 6개의 암모니아를 흡수하여 높은 암모니아 흡착량 나타내고, 탈착 시에도 낮은 반응 엔탈피를 가져 비교적 높은 탈착 성능을 나타내었다. AC-Mg(Cl)는 TSA 공정에서 2.138 mmol g⁻¹을 나타내었으며, 0.9 Mpa의 PSA 공정에서는 최대 3.848 mmol g⁻¹의 흡착성능을

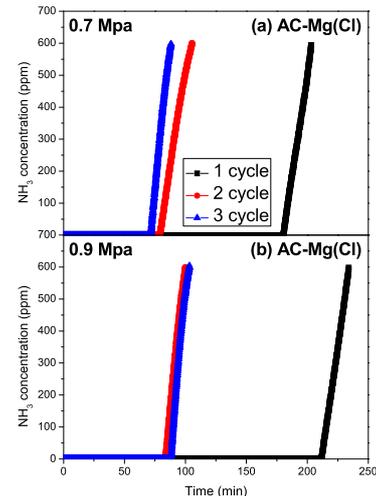


Figure 7. Breakthrough curves of AC-Mg(Cl) under PSA (0.7 and 0.9 Mpa) process.

나타내었고 비교적 높은 탈착 성능 또한 확인되어 TSA와 PSA 공정에서의 적용 가능성을 확인하였다.

감사

이 논문은 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2020R1A2C1009149).

References

1. Shipman, M. A., and Symes, M. D., "Recent Progress Towards the Electrosynthesis of Ammonia from Sustainable Resources," *Catal. Today*, **286**, 57-68 (2017).
2. Giddey, S., Badwal, S. P. S., and Kulkarni, A., "Review of Electrochemical Ammonia Production Technologies and Materials," *Int. J. Hydrogen Energy*, **38**(34), 14576-14594 (2013).
3. Avery, W. H., "A Role for Ammonia in the Hydrogen Economy," *Int. J. Hydrogen Energy*, **13**(12), 761-773 (1988).
4. Lan, R., Irvine, J. T., and Tao, S., "Ammonia and Related Chemicals as Potential Indirect Hydrogen Storage Materials," *Int. J. Hydrogen Energy*, **37**(2), 1482-1494 (2012).
5. Kozuch, S., and Shaik, S., "Kinetic-Quantum Chemical Model for Catalytic Cycles: the Haber-Bosch Process and the Effect of Reagent Concentration," *J. Phys. Chem. A*, **112**(26), 6032-6041 (2008).
6. Erisman, J. W., Sutton, M. A., Galloway, J., Klimont, Z., and Winiwarter, W., "How a Century of Ammonia Synthesis Changed the World," *Nat. Geosci.*, **1**(10), 636-639 (2008).
7. Kim, K., Lee, S. J., Kim, D. Y., Yoo, C. Y., Choi, J. W., Kim, J. N., and Han, J. I., "Electrochemical Synthesis of Ammonia from Water and Nitrogen: A Lithium-Mediated Approach Using Lithium-Ion Conducting Glass Ceramics," *ChemSusChem*, **11**(1), 120-124 (2018).

8. Chen, S., Perathoner, S., Ampelli, C., Mebrahtu, C., Su, D., and Centi, G., "Electrocatalytic Synthesis of Ammonia at Room Temperature and Atmospheric Pressure from Water and Nitrogen on a Carbon-Nanotube-Based Electrocatalyst," *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **56**(10), 2699-2703 (2017).
9. Jeong, E. Y., Yoo, C. Y., Jung, C. H., Park, J. H., Park, Y. C., Kim, J. N., and Yoon, H. C., "Electrochemical Ammonia Synthesis Mediated by Titanocene Dichloride in Aqueous Electrolytes under Ambient Conditions," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **5**(11), 9662-9666 (2017).
10. Kordali, V., Kyriacou, G., and Lambrou, C., "Electrochemical Synthesis of Ammonia at Atmospheric Pressure and Low Temperature in a Solid Polymer Electrolyte Cell," *Chem. Commun.*, (17), 1673-1674 (2000).
11. Yun, D. S., Joo, J. H., Yu, J. H., Yoon, H. C., Kim, J. N., and Yoo, C. Y., "Electrochemical Ammonia Synthesis from Steam and Nitrogen using Proton Conducting Yttrium Doped Barium Zirconate Electrolyte with Silver, Platinum, and Lanthanum Strontium Cobalt Ferrite Electrocatalyst," *J. Power Sources*, **284**, 245-251 (2015).
12. Kyriakou, V., Garagounis, I., Vasileiou, E., Vourros, A., and Stoukides, M., "Progress in the Electrochemical Synthesis of Ammonia," *Catal. Today*, **286**, 2-13 (2017).
13. Garagounis, I., Kyriakou, V., Skodra, A., Vasileiou, E., and Stoukides, M., "Electrochemical Synthesis of Ammonia in Solid Electrolyte Cells," *Front. Energy Res.*, **2**(1), 1-10 (2014).
14. Amar, I. A., Lan, R., Petit, C. T., and Tao, S., "Solid-State Electrochemical Synthesis of Ammonia: a Review," *J. Solid State Electrochem.*, **15**(9), 1845 (2011).
15. Rieth, A. J., and Dincă, M., "Controlled Gas Uptake in Metal-Organic Frameworks with Record Ammonia Sorption," *J. Am. Chem. Soc.*, **140**(9), 3461-3466 (2018).
16. Bandosz, T. J., and Petit, C., "On the Reactive Adsorption of Ammonia on Activated Carbons Modified by Impregnation with Inorganic Compounds," *J. Colloid Interface Sci.*, **338**(2), 329-345 (2009).
17. Oktavetri, N. I., Purnobasuki, H., Kuncoro, E. P., and Purnamasari, I., "Ammonia Removal Using Coconut Shell Based Adsorbent: Effect of Carbonization Duration and Contact Time," *IPTEK Journal of Proceedings Series*, **3**(4), 26-32 (2017).
18. Gonçalves, M., Sánchez-García, L., Oliveira Jardim, E. D., Silvestre-Albero, J., and Rodríguez-Reinoso, F., "Ammonia Removal using Activated Carbons: Effect of the Surface Chemistry in Dry and Moist Conditions," *Environ. Sci. Technol.*, **45**(24), 10605-10610 (2011).
19. Huang, C. C., Li, H. S., and Chen, C. H., "Effect of Surface Acidic Oxides of Activated Carbon on Adsorption of Ammonia," *J. Hazard. Mater.*, **159**(2-3), 523-527 (2008).
20. Khabzina, Y., and Farrusseng, D., "Unravelling Ammonia Adsorption Mechanisms of Adsorbents in Humid Conditions," *Microporous Mesoporous Mater.*, **265**, 143-148 (2018).
21. Somy, A., Mehrnia, M. R., Amrei, H. D., Ghanizadeh, A., and Safari, M., "Adsorption of Carbon Dioxide using Impregnated Activated Carbon Promoted by Zinc," *Int. J. Greenhouse Gas Control*, **3**(3), 249-254 (2009).
22. Huang, C. C., Chen, H. M., Chen, C. H., and Huang, J. C., "Effect of Surface Oxides on Hydrogen Storage of Activated Carbon," *Sep. Purif. Technol.*, **70**(3), 291-295 (2010).
23. Park, J. H., Hwang, R. H., Yoon, H. C., and Yi, K. B., "Effects of Metal Loading on Activated Carbon on Its Adsorption and Desorption Characteristics," *J. Ind. Eng. Chem.*, **74**, 199-207 (2019).
24. Park, J. H., Rasheed, H., Cho, K. H., Yoon, H. C., and Yi, K. B., "Effects of Magnesium Loading on Ammonia Capacity and Thermal Stability of Activated Carbons," *Korean J. Chem. Eng.*, **37**(6), 1029-1035 (2020).
25. Mehdipour, M., and Fatemi, S., "Modeling of a PSA-TSA Process for Separation of CH₄ from C₂ Products of OCM Reaction," *Sep. Sci. Technol.*, **47**(8), 1199-1212 (2012).
26. Smith, A. R., and Klosek, J., "A Review of Air Separation Technologies and Their Integration with Energy Conversion Processes," *Fuel Process. Technol.*, **70**(2), 115-134 (2001).
27. Loy, Y. Y., Lee, X. L., and Rangaiah, G. P., "Bioethanol Recovery and Purification using Extractive Dividing-Wall Column and Pressure Swing Adsorption: An Economic Comparison after Heat Integration and Optimization," *Sep. Purif. Technol.*, **149**, 413-427 (2015).
28. Rege, S. U., Yang, R. T., Qian, K., and Buzanowski, M. A., "Air-Prepurification by Pressure Swing Adsorption using Single/Layered Beds," *Chem. Eng. Sci.*, **56**(8), 2745-2759 (2001).
29. Ho, M. T., Allinson, G. W., and Wiley, D. E., "Reducing the Cost of CO₂ Capture from Flue Gases using Pressure Swing Adsorption," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**(14), 4883-4890 (2008).
30. Al Amer, A. M., Laoui, T., Abbas, A., Al-Aqeeli, N., Patel, F., Khraisheh, M., Atieh, M. A., and Hilal, N., "Fabrication and Antifouling Behaviour of a Carbon Nanotube Membrane," *Mater. Des.*, **89**, 549-558 (2016).
31. Park, J. H., Baek, J. H., Jo, G. H., Rasheed, H. U., and Yi, K. B., "Catalytic Characteristic of Water-Treated Cu/ZnO/MgO/Al₂O₃ Catalyst for LT-WGS Reaction," *Trans. Korean Hydrog. New Energy Soc.*, **30**(2), 95-102 (2019).
32. Jeong, J. M., Park, J. H., Baek, J. H., Hwang, R. H., Jeon, S. G., and Yi, K. B., "Effect of Acid Treatment of Fe-BEA Zeolite on Catalytic N₂O Conversion," *Korean J. Chem. Eng.*, **34**(1), 81-86 (2017).
33. Wu, Z., Jin, R., Liu, Y., and Wang, H., "Ceria Modified MnO_x/TiO₂ as a Superior Catalyst for NO Reduction with NH₃ at Low-Temperature," *Catal. Commun.*, **9**(13), 2217-2220 (2008).

34. Liu, C. Y., and Aika, K. I., "Ammonia Absorption on Alkaline Earth Halides as Ammonia Separation and Storage Procedure," *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **77**(1), 123-131 (2004).
35. Elmøe, T. D., Sørensen, R. Z., Quaade, U., Christensen, C. H., Nørskov, J. K., and Johannessen, T., "A High-Density Ammonia Storage/Delivery System Based on $\text{Mg}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ for SCR-DeNOx in Vehicles," *Chem. Eng. Sci.*, **8**(61), 2618-2625 (2006).
36. Darchen, A., Drissi-daoudi, R., and Irzho, A., "Electrochemical Investigations of Copper Etching by $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ in Ammoniacal Solutions," *J. Appl. Electrochem.*, **27**(4), 448-454 (1997).